

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

출력 일자: 2003/9/20

발송번호 : 9-5-2003-036219134

수신 : 서울 강남구 역삼1동 649-14 한국생명빌

발송일자 : 2003.09.19

딩 403호

제출기일 : 2003.11.19

김동완 귀하

135-912

특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 산토쿠 가가쿠 고교 가부시킴가이사 (출원인코드: 520010233246)

주소 일본국 도쿄 츄오-구 니혼바시-혼초 3-초메 1-13

대리인 성명 김동완

주소 서울 강남구 역삼1동 649-14 한국생명빌딩 403호

출원번호 10-2001-0031650

발명의 명칭 정제된 과산화수소 수용액의 제조방법 및 장치

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제 25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

1. 이 출원은 특허청구범위의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제4항 및 제5항의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

가. 제6항의 “적어도 하나의”는 불명료한 용어의 기재인바, 상기 청구항은 보호받고자 하는 발명의 범위가 명확하지 아니합니다.

나. 본원 제4항 및 제5항, 제9항 제18항은 복수의 종속항을 인용하고 있는 청구항을 인용하고 있어, 특허법 제42조 제5항 및 같은법 시행령 제5조 제6항의 규정에 위배됩니다.

2. 이 출원의 특허청구범위에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

본원 청구범위 제1항 내지 제18항은 “불순물을 함유하는 과산화수소 수용액을 이온교환수지, 킬레이트수지 또는 흡착수지가 충전된 정제탑을 사용하여 정제하는 방법에 있어서, 정제탑으로부터 투입된 과산화수소 수용액을 유출시킬 수 있는 공급펌프(feed pump)와 정제탑에 투입된 과산화수소 수용액의 유출속도를 측정할 수 있는 플로우센서(flow sensor)를 지니고, 공급펌프의 산출량을 플로우센서의 협조하에 조절함으로써 정제탑에 유입하는 과산화수소 수용액이 이온교환수지, 킬레이트수지 또는 흡착수지 등과의 접촉을 일정하게 유지함을 특징으로 하는 과산화수소 수용액의 정제방법”이나,

인용발명 (일본공개특허공보 평9-278418, 1997. 10. 28. 공개)에는 이온교환수지를 이용한 과산화수소의 정제방법이 공지되어 있어,

상기 청구항과 인용발명을 대비하여 보면,

제1항, 제2항, 제5항 내지 제7항, 제10항 내지 제18항이 인용발명에 비하여 플로우센서와 펌프의 연계 조절에 의하여 정제탑에 유입되는 양을 조절하는 수단 등을 더 구비한 것이 특징이나, 인용발명의 정제탑에 펌프를 이용하여 과산화수소를 시스템에 인입시키는 것이 기재되어 있고, 또한 재생탑의 재생시에도 적정유량과 적정압력을 조절하는 조건이 기재되어 있어,

양 발명은 정제탑의 유량의 조절을 하는 수단을 구비하고 있다는 점에서 유사하다 할 것이고, 나아가, 유량의 조절을 유출량과 연계하여 조절하는 것이나 인버터를 이용하는 것 등은 역시 당업자라면 인식할 수 있는 정도의 것으로 구성의 곤란성이 없다 할 것이며, 그에 따른 효과도 예측할 수 있는 정도의 것이고,

제 3항, 제4항, 제8항 및 제9항은 유량 등을 한정하고 있으나, 한정된 유량이 암계적 의의도 있지 아니하고(제3항의 경우 보다 더 바람직한 범위를 상세한 설명에도 기재하고 있음), 더군다나, 이온교환수지의 충전량, 충전탑의 길이, 직경 등의 조건에 따라 이온교환량이 달라지게 되기때문에 그에 따른 이온교환수지에 인입되는 유량은 필요에 따라 적정하게 조절한다는 점을 바탕으로 본다면 상기 청구항의 수치한정은 더욱 그 의의가 없다 할 수 있는바,

본원의 제1항 내지 제18항은 당업자라면 인용발명으로부터 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

[첨 부]

첨부1 인용발명:일본공개특허공보 평9-278418(1997. 10. 28. 공개) 끝.

2003.09.19

특허청

심사3국

무기화학심사담당관실

심사관 박창희



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-5563 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

Method of purifying aqueous solution of hydrogen peroxide

Patent Number: US6054109
Publication date: 2000-04-25
Inventor(s): IZUMI MINEO (JP); SAITO NORIYUKI (JP)
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP (JP)
Requested Patent: JP9278418
Application Number: US19980179176 19981027
Priority Number(s): US19980179176 19981027; JP19960110545 19960408
IPC Classification: C01B15/01
EC Classification: C01B15/013, B01D15/00, B01J47/04, C01B15/013D
Equivalents:

Abstract

A method of purifying an aqueous solution of hydrogen peroxide by using an ion exchange resin and a adsorbent to obtain a highly pure aqueous solution of hydrogen peroxide with a metal concentration of not more than 0.1 ppb and a total organic carbon concentration of not more than 10 ppm, which comprises, in the order of purificatory passage of the solution, (A) a step of removing dissociable impurities by means of a mixed bed ion exchange resin, (B) a step of removing undissociable impurities by means of a hydrophilic porous adsorbent having a specific surface of not less than 1000 m²/g, and (C) a step of removing dissociable impurities by means of a mixed bed ion exchange resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278418

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 15/013			C 0 1 B 15/013	
B 0 1 D 15/00			B 0 1 D 15/00	P
B 0 1 J 47/04			B 0 1 J 47/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-110545	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月8日	(72) 発明者	斎藤 範之 神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	泉 雄雄 神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁護士 長谷川 一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 過酸化水素水の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は単なるイオン交換樹脂と吸着剤の組み合わせでは除去効率の悪い原料過酸化水素水中に多種存在する解離性不純物及び非解離性不純物をイオン交換樹脂と吸着剤との適切な組み合わせと操作をもって簡便かつ効率的に除去し、高純度の過酸化水素水を得ようとするものである。

【解決手段】 過酸化水素水をイオン交換樹脂及び吸着剤を用いて過酸化水素水中のメタル濃度が0.1 ppb以下、かつ全有機炭素の濃度が10 ppm以下である高純度の過酸化水素水を得る方法であって、過液精製の順序が、

(A) 温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程、続いて (B) 吸着剤装置による非解離性不純物除去工程、更に (C) 温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程からなる過酸化水素水の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化水素水をイオン交換樹脂及び吸着剤を用いて、過酸化水素水中のメタル濃度が 0.1 ppm 以下、かつ全有機炭素の濃度が 10 ppm 以下である高純度の過酸化水素水を得る方法であって、過渡精製の順序が (A) 温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程、続いて (B) 吸着剤装置による非解離性不純物除去工程、更に (C) 温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程からなることを特徴とする過酸化水素水の精製方法。

【請求項 2】 過渡精製条件は品牌座の温床型イオン交換樹脂装置の出口において、圧力が 0.5~10 kg/cm² G、かつ温度が 0~35℃であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 (B) の非解離性不純物除去工程においては、吸着剤装置を 2 基以上装備し、精製（吸着）工程と再生（脱着）工程を交互に繰り返して、過酸化水素水中の有機炭素不純物を除去することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 再生（脱着）工程は、精製（吸着）工程中に吸着剤に吸着した有機炭素不純物を精製（吸着）工程と逆方向の流れの再生用流体でもって、

(a) 吸着剤装置内の過酸化水素水を置換する工程

(b) 吸着剤に吸着した有機炭素不純物を吸着温度以上の温度でもって脱着する工程

(c) 吸着剤装置を降温する工程

からなることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】 再生（脱着）工程に用いる再生用流体は水であって、再生操作温度が 5~120℃である請求項 3 又は請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 精製（吸着）工程と再生（脱着）工程における過酸化水素水と再生用流体の液流速度比は、精製（吸着）工程の液流速度の 1 に対し、再生（脱着）工程のそれが 1.5~20 である、請求項 3 乃至請求項 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 温床型イオン交換樹脂におけるカチオン交換樹脂として、水素型の強酸性カチオン交換樹脂を用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】 温床型イオン交換樹脂におけるアニオン交換樹脂として、重炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂を用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】 温床型イオン交換樹脂におけるカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合比率がイオン交換容量比でカチオン交換樹脂の 1 に対して、アニオン交換樹脂が 0.8~2 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】 吸着剤装置に用いる吸着剤が、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体の母材からなる多孔質合成吸着剤である請求項 1 記載の方法。

【発明の属する技術分野】 本発明は、過酸化水素水の精製法、特に電子工業用の洗浄等に用いられる高純度過酸化水素水を製造するためのイオン交換樹脂及び吸着剤を用いた精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子工業用として使用される洗浄用薬液は、集積回路の高密度化に伴い、更なる高純度化が望まれている。その中において過酸化水素水は重要な洗浄用薬液として使用されており、必要とされる品位は金属不純物濃度で 0.1 ppm 以下、かつ全有機炭素 (TOC: Total Organic Carbon) で 10 ppm 以下が要求されるに至っている。現状では、自動酸化法 (アンスラキノン法) により製造された過酸化水素水が一般的に流通しており、この方法による過酸化水素水では上記の電子工業用の洗浄用薬液としては不適当であり、過酸化水素水中の不純物を除去する方法が種々提案されている。

【0003】 過酸化水素水を高純度に精製する方法としては、一般的にカチオン性不純物を除去するためのカチオン交換樹脂と、アニオン性不純物を除去するためのアニオン交換樹脂、並びに有機炭素不純物を除去するための吸着剤 (合成吸着剤、活性炭等) を充填した固定層又は流動層に粗過酸化水素水を通過することにより溶解性不純物を除去し、更に不溶性不純物を精密フィルターを用いて除去する方法などが提案されている (米国特許 4,999,179 号、WO92/06918 参照)。

【0004】 有機炭素不純物の内、有機酸等の解離性成分はイオン交換樹脂によりその大部分を除去できるが、非解離の有機炭素不純物は主として種々の吸着剤により除去される。しかしながら、自動酸化法により製造された過酸化水素水に存在する不純物の中で特に有機炭素不純物は非常に多成分であり、吸着剤への吸着力も且吸着性物質から離吸着性物質まで幅広く存在している。それ故、吸着剤に粗過酸化水素水を通過した場合、離吸着性有機炭素不純物が且吸着性有機炭素不純物と競争吸着を起こすため、離吸着性有機炭素不純物の吸着が阻害され、目的とする高純度の過酸化水素水を得るには吸着容量が極めて小さい結果になるという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 それ故、イオン交換樹脂による解離性不純物の除去に見合う粗過酸化水素水の処理量を満足させる吸着剤で非解離性有機炭素不純物を除去しようとする、吸着剤の交換を頻繁に行うのが、又は多量の吸着剤を用いる必要が生じる。しかしながら、多量の吸着剤を用いた場合、吸着剤装置内における過酸化水素水の滞留時間が大きくなるため、吸着剤として有機系吸着剤を用いた場合は吸着剤自らの有機炭素不純物等の溶出による汚染という別の問題を生じ、目的とする高純度の過酸化水素水を得ることができない。また、吸着剤として無機系吸着剤を用いた場合は過酸化水素水の分解による酸素ガスの発生が顕著となり、安定し

【発明の詳細な説明】

【0001】

た運転を行うことが難しいという欠点があった。よって、本発明の課題とするところはイオン交換樹脂及び吸着剤を適切に組み合わせる使用することにより、メタル濃度が0.1 ppb以下、かつ全有機炭素濃度が10 ppm以下の高純度の過酸化水素水を安全かつ安定した品質で安価に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するための種々検討を重ねた結果、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合した前段の温床型イオン交換樹脂装置の後に吸着剤を充填した吸着剤装置を設け、更に前段と同様の温床型イオン交換樹脂装置を後段の温床型イオン交換樹脂装置として直列に連結したカラム式イオン交換及び吸着法において、連続的に原料過酸化水素水中の解離性及び非解離性不純物を効率的に除去することにより、過酸化水素水中のメタル濃度が0.1 ppb以下、かつ全有機炭素濃度が100 ppm以下の高純度の過酸化水素水を安全かつ安定的に製造できることを知得して本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明の要旨とするところは、過酸化水素水をイオン交換樹脂及び吸着剤を用いて、過酸化水素水中のメタル濃度が0.1 ppb以下、かつ全有機炭素濃度が10 ppm以下である高純度の過酸化水素水を得る方法であって、過液精製の順序が(A)温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程、続いて(B)吸着剤装置による非解離性不純物除去工程、更に(C)温床型イオン交換樹脂装置による解離性不純物除去工程からなることを特徴とする過酸化水素水の精製方法に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明において原料として使用される過酸化水素水は特に限定されない。例えば、日本工業規格もしくは食品添加物規格として一般に市販されている過酸化水素水が使用できる。過酸化水素水の濃度も特に限定されず、例えば5～60重量%のものが原料としてよく用いられ、実用面からは10～35重量%のものが使用される。一般に市販されている過酸化水素水（以下「原料過酸化水素水」と略記する。）には、製造法に由来する金属不純物及び有機炭素不純物と、過酸化水素水の安定化（分解抑制）のために添加された種々の安定剤由来の不純物が含まれており、これら不純物の濃度及び成分構成は製造会社によりそれぞれ異なっているが、本発明の適用はそれらによって制限されるものでない。

【0009】本発明に用いられる温床型イオン交換樹脂装置に充填するカチオン性不純物を除去するためのカチオン交換樹脂としては、通常スチレンとジビニルベンゼン(DVB)の共重合体でスルホン酸基(-SO₃H)を交換基とする強酸性カチオン交換樹脂であって、ゲル型、ポーラス型、ハイポーラス型のものが使用できる。特にポー

ラス型が好適である。また、強酸性カチオン交換樹脂は金属イオンを含まない高純度の過酸化水素水を得るため、水素型で使用する事が望ましい。この場合、カチオン交換樹脂の交換基に存在するイオン量は、総交換容量の99当量%以上が好ましく、特に99.9当量%以上が好適である。

【0010】一方、アニオン性不純物を除去するためのアニオン交換樹脂は、通常スチレンとジビニルベンゼンの共重合体で、4級アンモニウム基を交換基とする強塩基性アニオン交換樹脂であり、ゲル型、ポーラス型、ハイポーラス型のものが使用できる。特にポーラス型が好適である。また、強塩基性アニオン交換樹脂はイオン交換性及び電子工業用としての洗浄対象であるシリコンウエハー等に痕跡を残さないために、重炭酸塩型又は炭酸塩型で使用する事が好ましい。アニオン交換樹脂の交換基に存在する重炭酸根又は炭酸根は、総交換容量の99当量%以上が好ましく、特に99.9当量%以上が好適である。

【0011】また、非解離性有機不純物を除去するための吸着剤としては、有機系及び無機系の吸着剤が使用できる。特に、実用面からは過酸化水素水に対して活性を有しない有機系吸着剤である通常スチレンとジビニルベンゼンの共重合体からなるイオン交換能力を有しない多孔質樹脂がより好適である。過液精製条件は最終段の温床型イオン交換樹脂装置の出口圧力を0.5～10 kg/cm²G、好ましくは2～6 kg/cm²Gに維持し、かつ温度を0～35℃好ましくは0～10℃で運転することが好適である。過液精製時の圧力が低いと前記のアニオン交換樹脂でイオン交換された重炭酸根又は炭酸根が炭酸ガスとして装置内に発生し安定した過酸化水素水の精製に問題がある。また、精製温度が高いと前記のアニオン交換樹脂と過酸化水素水の接触分解作用が促進されることにより、酸素ガスの発生が顕著となることから過酸化水素水の安全な精製に問題が生じるので上記の操作条件内で運転することが好ましい。

【0012】本発明による過酸化水素水の精製方法は、上記のカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合した前段の温床型イオン交換樹脂装置の後に上記の吸着剤を充填した吸着剤装置を設け、更に前段と同様の温床型イオン交換樹脂装置を後段の温床型イオン交換樹脂装置として直列に連結したカラム式イオン交換及び吸着法において、更に吸着剤装置を2基以上装備し、精製（吸着）工程と再生（脱着）工程を交互に繰り返すことにより、連続的に原料過酸化水素水中の解離性及び非解離性不純物を効率的に除去することを特徴とするが、上記に示した精製プロセスにおいて、前段の温床型イオン交換樹脂装置を吸着剤装置の前に設置することは原料過酸化水素水中の解離性不純物である金属イオン（カチオン性、アニオン性不純物）の除去のみならず、有機酸等（ギ酸、酢酸等）の解離性有機炭素不純物を上記の吸着

利と接触させる前に除去することを目的としており、吸着剤装置内の吸着剤に対して解離性有機不純物と非解離性有機不純物との競争吸着を抑えて処理することにより、吸着剤装置内において非解離性有機不純物中の難吸着性物質との競争吸着を起こす物質を低減させることができ、吸着剤の負荷を軽減することができる。

【0013】即ち、解離性有機不純物(有機酸等)は過酸化水素水中において、それぞれの解離定数(K_a)をもって平衡状態が成立している。これらの有機酸の解離定数は一般的に小さく、その大部分は分子の状態で存在している($pK_a = -\log K_a$ で表すと、25℃においてギ酸 $pK_a = 3.55$ 、酢酸 $pK_a = 4.56$)。従って、これらの解離性有機不純物を含んだ過酸化水素水をイオン交換能を有しない吸着剤に直接過渡した場合、分子状態で存在している解離性有機不純物と本質的に解離性を有しない非解離性有機不純物との間に競争吸着が起こり、吸着剤で除去すべき難吸着非解離性有機不純物の吸着を阻害することが起こる。吸着装置の切り替えは精製(吸着)工程に用いている吸着装置出口に設置した全有機炭素計で判断することができるが、必ずしも限定されるものでなく原料過酸化水素水中の有機物濃度が決定されれば、過渡量で判断することもできる。

【0014】上記のように吸着剤装置は2基以上装備し、精製(吸着)工程と再生(脱着)工程を交互に繰り返すことにより、効果的な不純物除去を達成することができるが、この再生(脱着)工程は次のように行なう。即ち、精製(吸着)工程を担当していた吸着剤装置出口の全有機炭素濃度が目標管理濃度に到達した時点で過酸化水素水の過渡をもう一方の吸着剤装置に切り替える[この新しく切り替えられたもう一方の吸着剤装置は精製(吸着)工程を担当する]。精製(吸着)工程を中断され再生(脱着)処理に付される吸着剤装置に対しては、それまでの精製(吸着)工程中に過渡していた過酸化水素水の流れとは逆方向に再生用流体を通して次の工程に付す。

(a) 吸着剤装置内の過酸化水素水を置換する工程。

(b) 吸着剤に吸着した全有機炭素を吸着温度以上の温度をもって脱着する工程。

(c) 吸着剤装置を降温する工程。

【0015】過酸化水素水中に含まれる有機炭素不純物は、前述したように易吸着性物質から難吸着性物質まで幅広く、しかも多成分存在するため、吸着剤装置内では易吸着性物質は吸着剤装置入り口側に吸着し、難吸着性物質は長い吸着帯長を持った吸着剤装置出口側まで分布する。それ故、再生用流体を精製(吸着)工程の液流の逆方向から過渡することにより易吸着性物質を吸着剤装置出口側に分布させることなく再生(脱着)することができる。また強吸着性物質により吸着剤装置入り口側の吸着剤が失活する場合には、前置カラム(プレカラム)にて強吸着性物質を吸着し、何回かの吸着/再生の繰り返しにより失活したときは前置カラムのみを交換することも可能である。

【0016】再生(脱着)工程に用いる再生用流体は、全有機炭素濃度が1 ppm以下のイオン交換水を用い、好ましくは0.5 ppm以下のイオン交換水がよい。再生(脱着)工程の操作温度は次のようにするのがよい。

(d) 吸着剤装置内の過酸化水素水を置換する工程は室温以下の水を用いる。

(e) 吸着剤に吸着した全有機炭素を脱着する工程は、5～120℃の水を用い、特に80℃以上の温水の方がより好適である。

(f) 吸着剤装置を降温する工程は室温以下の水を用いる。

【0017】再生(脱着)工程における再生流体の液速は、精製(吸着)工程における過酸化水素水の液速の1.5～20倍とし、再生(脱着)工程の所要時間を精製(吸着)工程の1/2～1/20として再生完了後待機する。吸着剤装置に用いる吸着剤としては、合成吸着剤及び活性炭等が使用できるが、過酸化水素水の分解を伴わずに処理できるという点で合成吸着剤の方がより好適である。かかる合成吸着剤としては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなる多孔質合成吸着剤、又はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなる多孔質合成吸着剤であって、かつ一部親水化処理を施したものが挙げられる。

【0018】吸着剤装置の後に前置と同様の温床型イオン交換樹脂装置を配置するのは、吸着剤が過酸化水素水と接触したときに、過酸化水素水中に溶出してくる吸着剤中に含まれる微量の解離性不純物を効果的に除去するためである。

【0019】

【実施例】以下、実施例によって本発明を一層具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1

図1は、本発明方法を実施する設備の工程時図の一例である。図中、1は原料過酸化水素水の供給ポンプ、2は熱交換器、3は温床型イオン交換樹脂装置、4及び5は吸着剤装置、6は後段の温床型イオン交換樹脂装置、7は再生流体の供給ポンプ、8は再生流体を加温する熱交換器、9は熱交換器2から流出する過酸化水素水の試料採取器である。10は温床型イオン交換樹脂装置3から流出する過酸化水素水試料採取器である。11は吸着剤装置4又は5から流出する過酸化水素水の試料採取器である。12は後段の温床型イオン交換樹脂装置6から流出する過酸化水素水の試料採取器である。13は吸着剤装置4又は5の再生時に吸着剤装置4又は5から流出する再生排水の試料採取器である。

【0020】原料過酸化水素水は供給ポンプ1により熱交換器2へ送られ、次いで温床型イオン交換樹脂装置

コ、吸着剤装置4又は5、及び後段の温床型イオン交換樹脂装置6へ順次過渡され、原料過酸化水素水中に存在する無機イオン、解離性有機物はイオン交換し、また非解離性有機物は吸着除去される。原料過酸化水素水としては、市販のJIS 35重量%食品添加物規格〔東海電化工業（株）製〕を使用した。この原料過酸化水素水中にはナトリウムイオンは10数ppm、その他のメタル類は10数〜100ppb、塩素イオン、硫酸根及び硝酸根は0.数〜10数ppm含まれていた。また、全有機炭素は50ppmであった。

【0021】温床型イオン交換樹脂装置3及び5としては、水素型にイオン交換(99.9当量%以上)した強酸性イオン交換樹脂ダイヤイオンPK228〔三菱化学（株）製、ダイヤイオンは同社登録商標〕363mlと、炭酸塩型にイオン交換(99.9当量%以上)した強塩基性イオン交換樹脂ダイヤイオンPA316〔三菱化学（株）製〕737mlを混合して内径33mm、長さ1300mmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を内装したカラム内に充填したものを用いた。なお、この場合の温床型樹脂層における両イオン交換樹脂の混合比は、イオン交換容量でカチオン交換樹脂1に対し、アニオン交換樹脂が1であった。吸着剤装置4及び5としては、合成吸着剤ポフアットEP63〔スチレン-ジビニルベンゼン共重合体系の多孔質合成吸着剤〕(バイエル社製)100mlを上記の温床型イオン交換樹脂装置と同一寸法、同一材質のカラムに充填したものを用いた。

【0022】原料過酸化水素水を原料過酸化水素水供給ポンプ1で0.9リットル/時で熱交換器2に送り、5℃に調温した後、温床型イオン交換樹脂装置3、吸着剤装置4(吸着剤装置5は待機)、温床型イオン交換樹脂装置5の配列で下降流により過渡した。運転圧力は、温床型イオン交換樹脂装置6の出口で4kg/cm²Gに保持し、吸着剤装置4の出口における過酸化水素水中の全有機炭素濃度が8〜9ppmに達した時点で、吸着剤装置4を吸着剤装置5に切り換え過酸化水素水の精製を続けた。精製(吸着)工程から切り放された吸着剤装置4は、比抵抗18MΩ・cm以上、かつ全有機炭素濃度0.5ppm以下のイオン交換水を再生流体として、再生流体供給ポンプ7により9リットル/時で熱交換器8に送り、以下の条件で再生を行なった。

【0023】(h) 常温のイオン交換水5.5リットルを吸着剤装置4の下部から同装置4内に上昇流で過渡してカラム内の過酸化水素水をイオン交換水で置換した。

(i) 次に、熱交換器8を作動させ80〜95℃に調温した後、吸着剤装置4の下部から上昇流で100リットルのイオン交換水を過渡して吸着剤を再生した。再生時の流体圧力は1.5kg/cm²Gに保持した。

(j) 加熱イオン交換水による再生終了後、再び常温のイオン交換水を5.5リットル流し、吸着剤装置4を常温付近まで降温し、次の精製(吸着)工程に移るまで待機

させた。

次に、吸着剤装置5の出口における過酸化水素水中の全有機炭素濃度が8〜9ppmに達した時点で吸着剤装置5を吸着剤装置4に切り換えて過酸化水素水の精製を継続し、前段の温床型イオン交換樹脂装置3が過渡(イオン成分のリーク)するまで、上記に示す工程を4回繰り返した。なお、吸着剤装置4及び5の精製(吸着)工程時の原料過酸化水素水の過渡量はそれぞれ130リットルであった。

【0024】温床型イオン交換樹脂装置6から流出する過酸化水素水を試料採取器12で捕集し、この中に含まれるメタル類、塩素イオン、硫酸根、硝酸根及び全有機炭素を分析した。メタル濃度はアルミニウム、鉄、クロム、カルシウム、ナトリウムなど何れの元素も0.1ppb以下であり、塩素イオン、硫酸根及び硝酸根は10ppb以下であり、かつ全有機炭素は各吸着装置の切り換え迄の平均値で6ppmであり極めて高純度であった。なお、メタル類の分析はフレイムレス原子吸光法ならびにICP-MS法、塩素イオン、硫酸根、硝酸根の分析はイオンクロマト法、全有機炭素の分析は全有機炭素濃度計により測定した。

【0025】実施例2

実施例1において後段に使用していた温床型イオン交換樹脂装置6を前段の温床型イオン交換樹脂装置となるように配管を切り換え、新たにイオン交換能力を保有する温床型イオン交換樹脂装置を後段装置として連結した外は、実施例1と同様の条件において、実施例1で使用した吸着剤装置4及び5並びに原料過酸化水素水を用いて過渡を行なった。吸着剤装置4及び5の精製(吸着)工程時の原料過酸化水素水の過渡量はそれぞれ、実施例1と同様に130リットルで切り換えた。後段の温床型イオン交換樹脂装置から流出する過酸化水素水中のメタル類は何れも0.1ppb以下であり、塩素イオン、硫酸根及び硝酸根は10ppb以下であった。また、全有機炭素は各吸着装置の切り換え迄の平均値で6ppmであった。

【0026】比較例1

吸着剤装置4及び5を前段の温床型イオン交換樹脂装置3の前に配置した外は、実施例1と同様の条件において、実施例1で使用した原料過酸化水素水を用いて過渡を行なった。吸着剤装置4及び5の精製(吸着)工程時の原料過酸化水素水の過渡量はそれぞれ、実施例1と同様に130リットルで切り換えた。後段の温床型イオン交換樹脂装置から流出する過酸化水素水中のメタル類は何れも0.1ppb以下であり、塩素イオン、硫酸根及び硝酸根は10ppb以下であったが、全有機炭素は各吸着装置の切り換え迄の平均値で12ppmと高かった。

【0027】比較例2

吸着剤装置4及び5を後段の温床型イオン交換樹脂装置6の後に配置した外は、実施例1と同様の条件において、実施例1で使用した原料過酸化水素水を用いて過渡

を行なった。吸着剤装置4及び5の格型（吸着）工程時の原料過酸化水素水の濃度はそれぞれ、実施例1と同様に130 リットルで切り換えた。吸着剤装置4及び5から流出する過酸化水素水中のメタル類は0.数～10数 ppbと高く、硫酸根及び硝酸根は10 ppb以下であったが、塩素イオンは数10 ppbと高かった。また、全有機炭素は各吸着剤装置の切り換え迄の平均値で8 ppmであった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、単なるイオン交換樹脂と吸着剤の組合せでは除去効率の悪い原料過酸化水素水中に多種存在する解離性不純物（主にメタル成分、アニオン成分、解離性有機物）及び非解離性不純物（主に非解離性有機物）をイオン交換樹脂と吸着剤の適切な組み合わせと操作をもって簡便かつ効果的に除去し、メタル

濃度0.1 ppb 以下、かつ全有機炭素が10 ppm以下の高純度の過酸化水素水を安全かつ安定的に格型する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施する設備の一例の工程略図である。

【符号の説明】

- 1 原料過酸化水素水供給ポンプ
- 3 温床型イオン交換樹脂装置
- 4 吸着剤装置
- 5 吸着剤装置
- 6 温床型イオン交換樹脂装置
- 7 再生流体供給ポンプ

【図1】

